



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 5 : C08G 75/00		A1	(11) International Publication Number: WO 92/10527 (43) International Publication Date: 25 June 1992 (25.06.92)			
(21) International Application Number:	PCT/US91/09228	(74) Agent:	MAURER, Charles, J., III; The Dow Chemical Company, Patent Department, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).			
(22) International Filing Date:	6 December 1991 (06.12.91)	(81) Designated States:	AT (European patent), BE (European patent), CA, CH (European patent), DE (European patent), DK (European patent), ES (European patent), FR (European patent), GB (European patent), GR (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), MC (European patent), NL (European patent), SE (European patent).			
(30) Priority data:	624,164 7 December 1990 (07.12.90) US 670,135 15 March 1991 (15.03.91) US	Published				
(71) Applicant:	THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/US]; 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640 (US).					
(72) Inventors:	PIERINI, Peter, E. ; 2262 Ashby Avenue, Berkeley, CA 94705 (US). VERMEULEN, Robbert, M. ; 1585 Laverne Way, Concord, CA 94521 (US). DOLLINGER, Susan, E. ; 257 Clouse Lane, Granville, OH 43023 (US). WESSLING, Ritchie, A. ; 1126 Shattuck Avenue, Berkeley, CA 94707 (US). KIM, Peter, K. ; 48 White Pine Lane, Danville, CA 94506 (US).					
(54) Title: PROCESS FOR FABRICATING ORIENTED POLYBENZAZOLE FILMS						
(57) Abstract						
Films containing polybenzazole polymer dissolved in a solvent can be mechanically stretched to provide biaxial orientation. The resulting dope film can be coagulated. The polymer film has improved properties in the direction in which stretching occurs.						

第2部門第4区分

(51)Int.Cl.^{*}
 B 2 9 C 55/02
 J C 0 8 G 73/22
 75/00
 B 2 9 K 79:00
 81:00

識別記号
 7258-4F
 N T R
 9285-4J
 N T V
 7308-4J

F 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-502395
 (80) (22)出願日 平成3年(1991)12月6日
 (85) 鋼紙文提出日 平成5年(1993)5月4日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 1 / 0 9 2 2 8
 (87) 国際公開番号 W O 9 2 / 1 0 5 2 7
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)6月25日
 (31) 優先権主張番号 6 2 4, 1 6 4
 (32) 優先日 1990年12月7日
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 6 7 0, 1 3 5
 (32) 優先日 1991年3月15日
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー
 アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッ
 ドランド、アボット・ロード、ダウ・セン
 ター 2030
 (72)発明者 ピエリニ、ピーター・イー。
 アメリカ合衆国、カリフォルニア 94705、
 パークレー、アッシュビィ・アベニュ
 2262
 (72)発明者 バーミューレン、ロバート・エム。
 アメリカ合衆国、カリフォルニア 94521、
 コンコード、ラバーン・ウェイ 1565
 (74)代理人 井理士 宇井 正一 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

(57)【要約】

溶媒に溶解されたポリベンゾアゾールポリマーを含む
 フィルムを機械的に延伸し、二軸配向を与える。得られ
 るドープフィルムを凝固させる。このポリマーフィルム
 は延伸を行った方向に改良された特性を有する。

請求の範囲

1. 以下の工程、

(1) 液槽及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドープを押し出し、ドープフィルムもしくはシートを形成すること、

(2) ドープフィルムもしくはシートが裂けない温度及び速度でドープフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び

(3) 延伸されたドープフィルムもしくはシートを凝固させ、それによりポリマーのフィルムもしくはシートを形成すること、を有する、オリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドープフィルムもしくはシートの横断方向を組み、この横断末端を互いに引き離す装置を用いてドープフィルムを横断的に延伸することを特徴とする方法。

2. ドープが工程1において、ドープフィルムの表面に横断方向引張力を加えないダイを通過して押出される、請求項1記載の方法。

3. ポリベンゾアゾールポリマーが、放電領域を形成するに準じたドープ内の横断のリオトロピック液晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。

4. ドープフィルムがその当初の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

5. ドープフィルムがその当初の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

6. ドープフィルムが工程1において押し出し装置を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

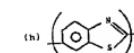
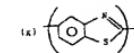
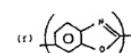
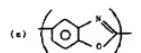
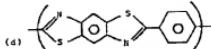
7. ドープ内の液晶がポリリン酸である、前記請求項のいずれか記載の方法。

8. リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含みかつ

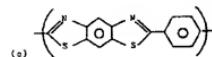
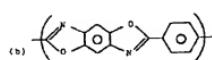
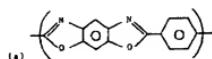
横断方向及び横断方向に少なくとも241MPa(35ksi)の引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの裏面上の液晶領域が横断方向に対しもしくは-6°の反対の角の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

9. ポリベンゾアゾールポリマーがオトロピック液晶ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。



2



明細書

記載ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

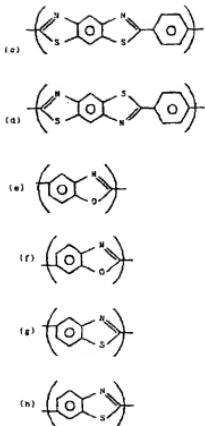
本発明は、ポリベンゾアゾールポリマーを含むフィルム及びその製造方法に関する。

ポリベンゾアゾールポリマーは、典型的には非疎化極性液体溶媒内での重合により合成され、酰及びポリマーを含む粘稠なドープ溶液を形成する。フィルムは横断方向に延伸し、このフィルムを水中に回収させ、そして収縮させる回転ドレム上に押し出すことにより、ドープから二輪配向フィルムが合成される。ドープをチューブとして押出、これをマンドレル上に吹き込みもしくは吹き込み、二輪配向を与え、次いで水中に落して収縮させるところにより、二輪配向フィルムが合成される。そのような方法の例は、Chenevey、米国特許第4,487,735号(1984年12月11日)、Lusignanaら、米国特許第4,871,595号(1989年10月3日)、Chenevey、米国特許第4,898,924号(1990年2月6日)、Herveyら、米国特許第4,959,235号(1990年7月3日)、Herveyら、米国特許第4,963,428号(1990年10月16日)、Lusignanaら、米国特許第4,966,805号(1990年10月30日)、及びFujiwara、日本公開特許公報昭63-74512(1988年4月5日公報)に記載されている。

ポリベンゾアゾールフィルムの製造方法には改良が必要である。前記方法により製造されたフィルムは一般的にゲル厚さを有する傾向がある。二輪配向は完全ではなく、フィルムは横断方向には良好な特性を有するが、横断方向に特性が低い。

現在の方法の欠点は、本質的に多層フィルムを形成することである。各層は同じポリマーを含むが、液晶領域内の分子は各層

猪表平6-503521 (4)



各ボリマーは好ましくは平均少なくとも25個、より好ましくは少なくとも50個、最も好ましくは少なくとも100個のモノマーを含有。モノカルボン酸中で25個のアルキルA-B-P-B-P-Bボリマーの固有密度は好ましくは少なくとも100g/L、より好ましくは少なくとも150g/L、最も好ましくは少なくとも200g/Lである。アルキルAにに対し、少なくとも250g/Lもしくは300g/Lの固有密度が得られる。80g/Lもしくはそれ以上の固有密度も可能であるが、固有密度は好ましくは400g/L以下である。半硬質A-B-P-Bボリマーの固有密度は好ましくは5個から50個、より好ましくは少なくとも10個、最も好ましくは少なくとも15個である。

このボリマーはよくモノマーによって構成する分子量を示すが、

ドープは優美し実現的に髪を角わずに所望の厚さのフィルムを形成するに十分高い精度のボリマーを含むべきである。ボリマーがゴリヤー式オロトロピック液晶である場合、ドープ中のボリマーの量は最も多くては粗粒発現を有するドープを与えるに十分高い精度である。ゴリヤーの濃度を最も多くしては少なくとも7重量パーセント、最も好みにしては少なくとも10重量パーセント、最も好ましくは少なくとも15重量パーセントである。

粘度パーセントである。最大粘度は主に、ポリマー溶解性及びドーフ粘度のような実際上の因子により推定される。ポリマーの粘度は30重量パーセントを越えることはめったになく、通常は約20重量パーセント以下である。

押し出しダメはましまくは、米国特許第4,487,735号及び米国特許第4,530,255号(1990年7月3日)に表示されている。これらによると、異なる別の方向にフィルムの異なる部分を押向させるため、複数の押し出し孔を有する複数の押し出し頭を有する。複数の押し出し頭の間に互いに移動する向かい合った表面を有しない。複数の押し出し頭の間に互いに移動する向かい合った表面を有する、との二つは好ましくは押し出しの頭、ドーピーフィルムの頭部に押向筋有効性を知れない。互いに移動する向かい合った表面をもつては、押向筋は規定される反対の方向の二つの内張り面にフィルムを押向すにおいても、ドーピングが可能である。しかし、ドーピングが可能である一方で、タックリッパーや分子を配置することが難航される。この角度から、その後の段階で大きされ、フィルムもしくはシートは異なる方向に移動する。この結果、ドーピングが内された分子を有する異なる層を含む。これららの層はフィルムほどではなく、シートで耐糾結性を有するためましまくしない。好ましいダイヤモード面が回転するアニュラーモード(anular mode)がにより追加されるるのみならず、分子の配向を保てない。

押し出されたドープフィルムは好みしくは連続シートとして残され、独立部位に切断されない。ドープフィルムを凝固すべきではない。ドープフィルムは好みしくは異なる配向を有する別の層をま

収縮の仕し出し温度は、溶媒、ポリマー性質、分子量及び濃度、並びにドープの温度のよう多くの要因によって異なる。この温度はドープがダイを通過するに十分高く、そしてダイが安定かつ無理なく溶離するほど十分高くべきである。この温度は 0~300 °C である。ポリ
イソブチレン中性14重量百分セイントス-ボルボンタカソルの
DOP の押し出し温度は好ましくはなくとも 100 °C、より好ましくはなくとも 110 °C、より好ましくはなくとも 1170 °C である。
この温度は好ましくは 260 °C 以下、より好ましくは 230 °C 以下、
より好ましくは 200 °C 以下である。

ドニズミカルをもつてシートは最短時に傷を発生ことなく所定

のように延伸できるほど十分高いべきである。表面の厚さは第二段階から最終製品の所要の厚さ及び所要の延伸によってかなり異なる。以上などの目的に対し、ドープフィルムとしてはシートは好ましくは最も厚さなくとも1ミル、より好ましくは少なくとも5ミル、最も好ましくは少なくとも25ミルである。ドープフィルムとしてはシートは好ましくは厚さ25ミル以下、より好ましくは10ミル以下である。所要により、「フィルム」は厚さ10~15ミル以下の製品を意味し、「シート」は少ないとも10~15ミルの所要の製品を意味する。簡便のため、本明細書において、「フィルム」はフィル及びシートの両方を意味する。

所要により、加工条件においてドープに対し不活性である延伸可塑性ガラスフィルムの2つの層の間にドープフィルムを挿入することが好ましく、延伸ガラスフィルムの例は、テフロン(商標)フォロカーボンフィルム及び延伸ガラスフィルムを含む。外層は、ドープを押し出し後に乾燥する場合に大気からドープを保護し、それ自身は他のものと接触することを防ぐ。

第二段階において、ドープフィルムは少なくとも延伸方向に機械的に延伸される。機械延伸度はドープフィルムの機械方向を基準に、この機械方向を引き離す。ドープフィルムを延伸方向及びノン延伸方向に延伸する場合、この延伸は一度に一向方にされ、又は同時に2次延伸はそれ以上の方向に行われる。通常、延伸は延伸された方向に最終製品の性状をわずかに低下させる。

ドープフィルムの個々のシートを、T. M. Losi Co. 製の T. M. Long (商標) フィルム延伸機のような工業的な装置を用いてバッチ式で延伸してもよい。延伸は好ましくは連続ドープフィルム

を連続的に延伸する場合に示す速度で行われる。

ドープフィルムは好ましく熱可塑性ポリマーと同様の方法で構成される。通常、ドープフィルムは軽出し装置を連続的に通過する。この装置の最初部において、クリップのようなグリップ装置がドープフィルムの機械方向を握る。ドープフィルムが軽出し装置を通過する間に、このクリップ装置はさらに離れて移動し、ドープフィルムの機械方向をさらに引き離す。軽出し装置は、延伸ブーンの前及びノン延伸後、延伸が起こらないブーンを有しているのもよい。軽出し装置及び方舟の例は、多くの文献、例えば Young、米国特許第 2,473,404 号 (1949 年 6 月 14 日)、Wielich、米国特許第 2,534,022 号 (1953 年 11 月 2 日)、Toalison、米国特許第 2,616,012 号 (1952 年 11 月 18 日)、及 Leyva、米国特許第 4,104,769 号 (1978 年 8 月 2 日) 及び Krack、米国特許第 4,802,564 号 (1988 年 9 月 5 日) に記載されている。軽出し装置は、Marshall & Williams Co.、Bruckner Machinery Corp. 及び Crown Products 等から入手できる。ドープと接触する材料は加工条件においてドープに対し不活性であるべきである。

ある場合延伸度は機械方向及び横断方向においてフィルムを同時に延伸することができる。また、異なる速度で運動する二連のローラーのような、横断方向にフィルムを延伸する装置を軽出し装置の前に後のフィルムラインに設置してもよい。

横断方向に延伸することは、ドープを凝固させた後のフィルムの横断方向の引張強度及び弾性率は延伸方向の引張強度及び弾性率は延伸が大きいほど増し、機械方向の引張強度及び弾性率は横断方向の延性が大きいとわざかに低下する (ドープを機械方向に延伸した場合を除く)。延伸されたフィルムは好ましくはその当初の横断

幅の少なくとも 1.5 倍、より好ましくは少なくとも 2 倍、さらに好ましくは少なくとも 3 倍、よりさらには好ましくは少なくとも 4 倍、最も好ましくは少なくとも 5 倍延伸される。この同じ延伸は機械方向に同時に行われる。最大延伸はドープフィルムもしくはシートの横断方向により実現される。ほとんどの場合、ドープフィルムの当初の幅の約 50% 以下である。

延伸は、ドープフィルムが受けないで延伸される温度及び速度で行うべきである。ポリマーに溶解しポリマーを含む液体ドープフィルムはガラス転移温度と同様の温度を示す。延伸の温度は好ましくはガラス転移温度の 5~10℃ 以下ではなく、より好ましくは少なくともガラス転移温度である。延伸の最高温度はドープフィルムが安定である十分度といきである。好ましくは延伸の間ドープフィルムのたるみを最小に保つために十分度すべきである。延伸の最高度は好ましくはドープのガラス転移温度よりも 105℃ まで高くなく、より好ましくは 55℃ までである。最も好ましくは 55℃ である。

ポリイソブチレン (82~83 パーセント D, P) 及び 14 重環バーセンテトブチレン (ポリイソブチレンオキサゾールもしくはポリイソブチレンアゾール) を含む液体ドープについて、導出しの温度は好ましくは少なくとも 20℃、より好ましくは少なくとも 50℃、最も好ましくは少なくとも 75℃ である。この温度は好ましくは 175℃ 以下、より好ましくは 150℃ 以下、最も好ましくは 125℃ 以下である。普通の延伸速度は、ポリマー種類、分子量及び密度、溶媒種、並びにドープ濃度のよう多くの要因によって異なる。これは実験によって決定される。

第三段階において、延伸されたドープフィルムは凝固され、ポリベンゼンアゾールフィルムを形成する。通常、延伸されたドープフィルムは、ポリマーに對し延伸能でありて溶媒に對し各装置である軟化と延伸されるることにより凝固される。この凝固過程はメタノ

ールのような有機溶剤であってよいが、好ましくは水性である。水性溶剤固然是優活性であるが又ははわずかに触感であってないが、好ましくは中性である。ドープを水不透性ポリマーとフィルムの間に軽出しして延伸する場合、このフィルムは凝固される前に少ないとも限るにおいてフィルムを形成すべきである。ドープを水不透性フィルムの間に押し出しして軽出しする場合、最も多くにフィルムを凝固させため全量を温度にしてよいが、好ましくは延伸装置の延伸装置を通過するたる最初の凝固後にシートの少なくとも一面を割がす。

溶媒がメタニスルホン酸のような揮発性成分を含む場合、ポリマーは所要により溶解し蒸発させることにより蒸発される。灯ましくは、揮発成分はポリマーが凝固する際まで除去されない。蒸発されたドープは好ましくはポリマーを凝固するため全量を凝固されると。

第四回、ポリベンゼンアゾールフィルムは好ましくは機械装置を実質的に除去するに十分な種類が切られる。このフィルムは好ましくは反りしくは取扱い易くため実家して被覆される。

製造はフィルムの延伸により熱熱処理によって正確される。この熱熱処理は好ましくは圧力下で行われる。好ましくは少なくとも 150℃、より好ましくは少なくとも 250℃ の温度で行われる。

前記工藝を、ドープを押し出し押出フィルムを形成し、この押出フィルムを軽出し機に通し、そして軽出しされたフィルムを軽出し機内又はその後に凝固させる一つの凝固床に統合してもよい。この連続法は延伸により軽出し靴もしくは後に横断方向にドープフィルムを延伸する装置をさらに含んでよい。又は、1つ以上の工程を互いに分離してもよい。例えば、押出フィルムをロールの上に乗せ、軽出しするまで作成してよい。最初に軽出しされたフィ

ルムを保存し又はさらに加工してもよい。複数面に露出されたフィルムの2つ以上の面を一気に圧縮し、より厚いシートを形成してもよい。複数面に強化繊維を露出されたフィルムに圧縮し、プレブレグを形成してもよい。複数面に露出されたフィルムを金型上に載せたりとし、

本発明の方法により回収されたフィルムは霜記のようなボリペンゾアゾルボリマーを含み、好みましくは完全的にボリベンゾアゾルボリマーよりもなり。これは、例えば膜に過するようとも剥離でなくよく、又は剥離用に適するようにより柔軟でてもよい。膜は好みましくは少なくとも0.1ミルであり、より好みましくは少なくとも0.2ミルである。平均幅面張度好みましくは100パーセント未満であり、より好みましくは0.5パーセント未満である。

最終ポリベンゾアゾールフィルムの最適の特性はその目的とする用途によって異なる。横断方向のポリマー・フィルムの平均引張強度は好みしくは少なくとも35Ksi(240Kips)、より好みしくは少なくとも65Ksi(345Kips)、さらにより好みしくは少なくとも

70Ksi(480Kpsi)、最も好ましくは少なくとも100Ksi(680Kpsi)である。機械構造のボリマーフィルムの平均引張強度は、比較的均一のそれたフィルムにおいて同様である。

比較的均一のそれたフィルムの機械及び模擬条件の平均引張弾性率は好ましくは少なくとも3 Msi(21GPa)、より好ましくは少なくとも5 Msi(34GPa)、最も好ましくは少なくとも7 Msi(46GPa)である。フィルムは機械的しくは模擬条件下のいずれかにおいて、より高い弾性率を有しているといよいよ、両方においてではない。

機械延伸が有利である理由の1つは、各方向における競争度の差が容易である点にある。例えば、フィルムは機械方向に実質的に延伸されずに横筋方向に延伸される。又は、フィルムは、ドーパル化装置が許する、機械もしくは横筋方向においてあらゆる比で延伸される。

機械延伸は広範囲の延伸を許すが、機械延伸を用いて許されたフィルムは、特に引張強度を有する。フィルムの引張強度及び引張率は、延伸方向において少くとも機械延伸方向ほど高さである。例えは、均一のわたの特性を有するフィルムの機械延伸は、横筋方向の平均引張強度及び引張率性の半度は、好ましく、10パーセント以下である。より、最もましましに5パーセント以下である。又は、引張強度は延伸性率は、横筋のされていない特性を有するフィルムにおいて機械方向又は横筋方向のいずれかにおいて强度的に高い。スリットダグ及びこの方法を用いて製造されたフィルムは、従来の方法において屈筋ダイ及び吹き出入口を用いて製造されたフィルムと構造的に異なっている。前記のように、組合しても逆送ダイよりチューブを押出。そしてチューブを吹き出すことにより屈筋されたフィルムは、ボリマーの機械性質に対するしらもしもその角の角度で配列されたキネシックボルダの抽出した層を示している。この独立した層はフィルムに二重引張特性を与えると考えられる。しかし、これはフィルムをより削除しやすくなる。

160 °C であり、ダイ温度は 160 °C である。押出の速度は 6.5cm³/sec である。ドーピングフィルムを厚さ 0.003 インチの重いたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の 2 つのシートの間に入れる。得られる生成物は PTFE フィルムの間に 0.006 ～ 0.007 インチの PBO を含む。

サンドバッヂである。
 4.375 インチ×4.375 インチのサンプル数個をこのフィルムから切り取る。このサンプルを、約 140 °C の変気温度及び約 125 °C の恒温度下で M.L. Long 検査装置に所定の条件を入れる。サンプルを温度が平衡になるまで 30 分間保たれ、次いで 2 インチ/sec の速度で所定の条件に達するまで、操作方向もしくは機械方向、又は反対方向に延伸せしむ。サンプルを所定の位置に固定せしむ。

各サンプルの片側から PTFE フィルムを剥がす。各ドーピング濃度をスチールフープに固定し、脱イオン水に48時間浸漬する。ついで各サンプルをフープ上で300 °C において1.5 時間乾燥する。次に各サンプルを各サンプルから切り取り、既存方法においては

引張強度及び引張弾性率についてテストする。テスト法はASTM D 882-83 に示されている。引張部定はインストロン（荷重）引張試験機を用いて行う。この結果を表1に示す。バッテ延伸は連続引出し装置における特性の良好なバッヂスケール器具であると考えられ

て角度- α で配向されたポリマー、及びポリマーが実質的に配向されていない中間層を含む。

本邦流の好みらしい方法によりリストライドを適し序し出されそして機械操作されたフィルムは逐次の方法によって操作された特徴と等しい二軸引張り操作を行ふ。しかし、本邦流のフィルムのガムマーラーは、もしくは、その均一化が好みらしい度に配向されていない。このフィルムのある場所は多数の強いたさを含まないが、より向かってより等方性である。この差は変形變化におけるフィルムの振り及びズレは初期の小方にすこし対応する。耐屈屈性における特徴は、ドープフィルムをそれほど延伸しない場合大きく、ドープフィルムをより延伸した場合に小い傾向にある。

本邦流の好みらしいフィルムは、等方性により構成されたフィルムは真なり、機械操作及び構成方法によって一等方性である。好みらしいフィルムは、等方性ドープより構成されたフィルムより強力である。

このフィルムはコーティングもしくは構造材料として有効であり
既に実用化されています。

高品質の布地を以下の会員特典にておこなう特典会員です。

生地の

以下の例は、本発明を説明するものであって、明細書及び請求の範囲をなんら限定するものではない。特に示さない限り、節及びパーセントは重量基準である。

例 1-57 手標視頻

14重量パーセントシースポリベンゾキサザヘル(メタンスルホン酸中25°Cにおいて約25~40の内部粘度)を含むポリリン酸(85重量パーセントP₂O₅)の溶液をラム押出機を用いて0.005インチの幅間を有する幅5インチのスリットを通して。押出機内のバレル温度は

横断延伸比	横断引张强度 (KSI)	横断引张弹性率 (KSI)
1 : 1	11.7	591
1 : 1	12.4	678
1 : 1	12.6	671
2.0 : 1	15.5	811
2.5 : 1	21.7	1292
3.0 : 1	24.4	1725
3.5 : 1	24.4	1858

図2-PBOファイルのパス操作関数

14量バーセント還原ドロードシーキャビンズオキサゾル(1. V. 20~40/L)及びボリクリン(約18. 8~バーセントドロ)を含むドープを180 °Cのバラツ基盤及び180 °Cのダイ温度で保有する5ミリスチルアリドに通して封じ出し。フルムは又交叉。エアギャップを有する。各ドーピングルムは15ミルル春基材ポリエチレン(PE) (EBOA #8763 フィルム)の2つのシートの間に組まれている。この多層構造は接着の強度の観点の上に優れ、エアギャップによってフルムと接着性を保つ。エアギャップによってフルムと接着性を保つ。

ドーブフィルムを約4インチ×約4インチのサンプルに切り取る。各サンプルを、約105 °Cの恒温槽温度±50°Cの空気温度 \pm 1 °Cにて、 $1\text{mg}/\text{sec}$ の速度で、 $10\text{N} \cdot \text{m}$ の長さ範囲で $\pm 1\text{mm}$ もしくは $\pm 2\text{mm}$ で延伸する。膜張及び膜張方向の延伸比を第2(A)及び第2(B)に示す。例えば、 $1/2$ はサンプルを測定方向にその当時の幅の 2 倍延伸し、膜張方向に延伸しなかったことを意味し、 $-1/3$ はサンプルを測定方向にその当時の 3 倍に延伸し、膜張方向にその当時の $3/2$ 倍に延伸したことを意味する。

云 2

アダマ バルジ圧力	ダイ圧力 (psi)	ダイギャップ (インチ)	延速速度 (cm/秒)	延伸比
1 2120	650	0.010	12.15	1 / 2
2 3099	690	0.005	20.19	2 / 2
3 2120	650	0.010	12.15	2 / 2
4 2120	650	0.010	12.15	1 / 3
5 2240	680	0.010	65.45	1 / 3
6 2200	680	0.010	28.70	1 / 3
7 2120	650	0.010	12.15	3 / 3
8 2120	650	0.010	12.15	2 / 3
9 1200-1500	230	0.040	5.60	3 / 5
10 2120	650	0.010	12.15	4 / 4

· 情感及环境对青春期生长的影响·

八、開拓及發展新市向に關する議題

表 2 (B)

Wf2% 延伸比		WD引張強度 (KSI)	TD引張強度 (KSI)	WD引張伸び 率(%)	TD引張伸び 率(%)
1	1 / 2	60.7	38.4	3.28	2.14
2	2 / 2 ¹	60.9	39.7	4.01	2.26
3	2 / 2 ²	65.3	58.0	4.29	3.31
4	1 / 3	35.2	71.3	2.18	5.99
5	1 / 3	34.6	36.4	3.55	8.27
6	1 / 3	42.5	43.8	3.04	2.91
7	3 / 3 ¹	88.5	14.4	5.27	1.16
8	2 / 3 ²	46.8	41.2	2.84	2.25
9	2 / 3 ³	55.7	65.1	3.71	4.36
10	1 / 4 ¹	41.2	45.1	3.55	1.16

機械及び横断方向に同時に延伸する。

図3-2 B.O.74%の標準化

ボリジン酸(4-イソペントルカルボン酸)0.01%中で14重量パーセントボリベンゾオキサリドを含む溶液を0.020 インチのギャップを保有するイリジウムスリットゲージを通して押す。出射温度は180°Cであり、ゲージ温度は180°Cである。出射速度は9.4cm/secである。押し出し側の1つまたは2つのドームはエアギャップを形成し、また異常ボリエチルフルオロムの2つの0.015 インチシートに取り出され、多層構造体を形成する。この複合構造体は0.5-8時の吸収波長及び17.5(ead)度で減速され、吸収波長方面に4度延伸する。この延伸されたフィルムを例及び2のようにして熱膜ゲージ死滅する。これを30°Cにおいて1.5時間加热し、その後熱膜ゲージを取り除く。引張試験機の試験片の上に

してテストする。このフィルムの引張強度は、機械方向に約46.6Ksiであり、横断方向に約69.9Ksiである。このフィルムの引張弾性率は機械方向に約2.03Ksiであり、横断方向に約4.16Ksiである。

例4 - PBOフィルムの抽出

(1)押出機温度は約150 °Cであり、押出速度は約10.2cm³/sec であ

12フィルムを機械方向にその当時の長さの3倍に延伸し、その後41ft/minで移動するスロー延伸ローラーと12ft/minで移動するフェニル延伸ローラーとの間に熱的処理を行なうことにより

3)得られるフィルムを、横推方向延伸の終了時に横断方向にその紙の5倍に縮出しうる。

このフィルムの引張強度は、横軸方向に約55.7Ksi、横断方向に約65.1Ksiである。このフィルムの引張弾性率は、横軸方向に約3.71in/in、横断方向に約4.36in/inである。

例5 - PBOファイル

ボリリン酸 (83~85パーセントP₂O₅) 中14重量パーセントボリベンゾオキサゾールを含む溶液を0.030インチのギャップを有する6インチスリットダイを通して押し出す。押出機温度は160°Cであり、

ダイ温度は160 °Cである。押出速度は10.2cm³/sである。押し出されたドープはエギヤップを横流し、感極されたPTFEとの2つの0.003インチシートを取り出され、多層構造体に切り取る。このPTFEシートを剥がし、各ドープフィルムサンプルをInasote二輪延伸機でモデルNo. X-703を用いて温度及び延伸方向に同時に延伸する。延伸比は、延伸倍率及び延伸方向を示す。延伸倍率を2.0倍とする。

加熱し、延伸装置において水中で急冷する。このサンプルを直径16インチのスチールフレームに固定し、脱イオン水に浸漬し、95°Cで4時間乾燥し、300°Cに1.5時間熱処理する。

表3(A)

サンプル	延伸比	延伸温度	延伸速度	E17-7/41厚さ		
				(℃)	(mm/sec)	(mm)
11	4/4	101	40	690-760		
12	4/4	139	80	580-710		
13	4/4	135	20	690-760		
14	5/5	135	20	610-680		
15	5/5	135	20	660-810		

このフィルムの引張特性を測定し、表3(B)に示す。

表3(B)

サンプル	TD	ND	TD	ND	TD	TD	TD	TD	TD	
	Tens.	Str.								
	(Ksi)									
11	114	75.2	8.57	6.16	785	519	59.1	42.5		
12	107	71	8.81	4.84	738	490	50.8	33.4		
13	105	69	8.58	5.58	724	480	59.0	38.5		
14	94.5	78.6	7.35	7.45	651	541	50.7	31.4		
15	75.7	54.2	5.63	5.04	522	443	38.8	34.8		
	Tens.	Str.	↓	↓	延伸度					
	Tens.	Str.	↓	↓	延伸性率					

請求の範囲

1. 以下の工程。

(1) 裁断及びポリベンゾアゾールポリマーを含むドープを押し出し、ドープフィルムもしくはシートを形成すること。

(2) ドープフィルムもしくはシートが剥がれない温度及び速度でドープフィルムもしくはシートを横断方向に延伸すること、及び

(3) 延伸されたドープフィルムもしくはシートを延伸させ、それに

よりポリマーフィルムもしくはシートを形成すること。

を有する、ポリベンゾアゾールフィルムもしくはシートの製造方法であって、ドープが工程1において、ドープの表面に横断方向延伸力を知れないダイをもじして押し出され、そしてドープフィルムが工程1において、ドープフィルムもしくはシートの横断方向延伸力をもじして押し出され、そしてドープフィルムがその表面に横断方向延伸力をもじして延伸される工程である。前記延伸工程1において、ドープの表面に横断方向延伸力を知れないダイをもじして押し出され、そしてドープフィルムが工程1において、ドープフィルムもしくはシートの横断方向延伸力をもじして延伸される工程である。

2. ドープが工程1において、ドープフィルムの表面に横断方向延伸力を知れないダイを通して押し出される、請求項1記載の方法。

3. ポリベンゾアゾールポリマーが、裁断装置を形成するに適したドープ内の濃度のリオトロビック高晶ポリマーである、前記請求項のいずれか記載の方法。

4. ドープフィルムがその表面の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

5. ドープフィルムがその表面の幅の少なくとも3倍まで横断方向に延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

6. ドープフィルムが工程1において延長速度を用いて延伸される、前記請求項のいずれか記載の方法。

7. ドープ内の基盤がポリリン酸である、前記請求項のいずれか

特許出願の翻訳文提出

(特許法第184条の7第1項)

平成5年6月9日

特許出願人表示

PCT/US91/09228

2. 発明の名称

配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ミシガン 48850、ミッドランド、

アボット ロード、ダウ センター 2030

名前 ザ グラ ケミカル カンパニー

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号新光虎ノ門ビル
105 電話 (3504)0721氏名 井理士 (7709) 井 正一、
(外4名)

5. 授正書の提出年月日

1992年5月11日 (受理日)

6. 送付書類の目録

(1) 授正書の翻訳文



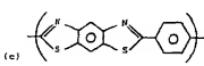
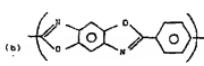
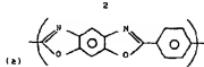
1通

記載の方法。

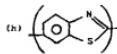
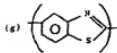
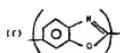
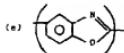
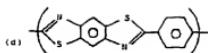
8. リオトロビック高晶ポリベンゾアゾールポリマーを含みかつ横断方向及び横断方向に少なくとも241MPa(35Ksi)の引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面の裁断領域が横断方向に対しもしくは-θの反対の均一の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

9. ポリベンゾアゾールポリマーがリオトロビック高晶ポリベンゾアゾールもしくはポリベンゾアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。



平成5年6月9日



特許庁長官 麻 生 浩 肇

特許出願の表示

PCT/JP591/09228

発明の名称

配向ポリベンゾアゾールフィルムの加工方法

特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ミシガン 48840、ミッドランド、

アボット ロード、ダウ、センター 2030

名 前ザダウケミカルカンパニー

代理人

住所 東京都渋谷区渋谷一丁目五番10号渋北ビル内ビル
105 電話 (03)3721

氏名 井端士 (7709) 井 正一

(英文)

補正書の提出年月日

1992年11月19日

添付書類の件名

補正書の範囲



1通

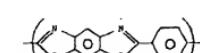
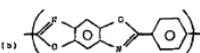
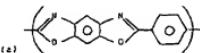
記載の方法

1. リオトロピック液晶ポリベンゾアゾールポリマーを含むかつ機械方向及び膜構方向に少なくとも210Paの引張強度を有するフィルムもしくはシートであって、フィルムもしくはシートの表面上の液晶層が機械方向に対しもしくは10-8の反対の均一の角度で配向していないことを特徴とするフィルムもしくはシート。

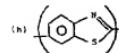
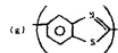
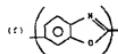
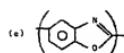
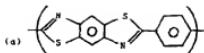
2. ポリベンゾアゾールポリマーがリオトロピック液晶ポリベンゾアゾールもしくはポリベンゾアゾールポリマーである、前記請求項のいずれか記載の発明。

10. ポリベンゾアゾールポリマーが下式のいずれかで表されるモノマーユニットを含む、前記請求項のいずれか記載の発明。

2



Document ID: PCT/HK81/00331



PROGRESSIVE CHANGES FROM THE PREVIOUS REPORT		REPORT NUMBER	PCU/USM1/082328
CHANGES IN CHARTERED AIRCRAFT. CHANGES IN THE POSITION OF THE CHARTERED AIRCRAFT			
			REPORT TO GOM
A	US_A_4.806.470 (PROXY ET AL) 17 AUGUST 1990. See article document.		1-3 4 8
A	US_A_4.848.544 (VAN UND ET AL) 14 AUGUST 1990. See article document.		1-3 4 8
Y	US_A_4.963.428 (HARVEY ET AL) 16 OCTOBER 1990. See article document.		8

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号 F 1
B 2 9 L 7:00 4 F

(81) 指定国 E P (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, N
L, SE), CA, JP, KR
(72) 発明者 ドリンジャー, スザン イー,
アメリカ合衆国, オハイオ 43023, グラ
ンビル, クローズ レーン 257

(72) 発明者 ウエスリング, リッチャー エー,
アメリカ合衆国, カリフォルニア 94707,
パークレー, シャッタック アベニュ
1126
(72) 発明者 キム, ピーター ケー,
アメリカ合衆国, カリフォルニア 94506,
ダンビル, ホワイト バイン レーン 48